

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/080304 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 25/22, 17/16, 35/44, C07D 317/70, H01L 51/00, 29/786, 21/336
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003111
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 25 日 (25.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-049879 2004 年 2 月 25 日 (25.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308205 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長田 一人 (NAGATA, Kazuto) [JP/JP]; 〒4160933 静岡県富士市中丸 1 4 0-1-3 1 6 Shizuoka (JP). 成田 吉徳 (NARUTA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒8130041 福岡県福岡市東区水谷 3 丁目 2 8-2 4 Fukuoka (JP). 焼山 正敏 (YAKIYAMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒8120053 福岡県福岡市東区箱崎 7-2 0-1 1-1 0 0 1 Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYACENE COMPOUND AND ORGANIC SEMICONDUCTOR THIN FILM

(54) 発明の名称: ポリアセン化合物及び有機半導体薄膜

(57) Abstract: Disclosed is an organic semiconductor material which exhibits a high mobility and is excellent in solubility in solvents and oxidation resistance. Also disclosed are an organic semiconductor thin film having a high mobility and an organic semiconductor device with excellent electronic characteristics. A transistor structure is obtained by forming a thin film of a pentacene compound, wherein halogen groups are introduced at positions 6 and 13 and aliphatic hydrocarbon groups are introduced at positions 2, 3, 9 and 10, on a silicon substrate wherein a gold electrode pattern is formed as a source/drain electrode.

(57) 要約: 高い移動度を発現し且つ溶媒に対する溶解性及び耐酸化性に優れる有機半導体材料を提供する。また、高い移動度を有する有機半導体薄膜、及び、電子特性の優れた有機半導体素子を提供する。ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成したシリコン基板上に、6, 13 位にハロゲン基、2, 3, 9, 10 位に脂肪族炭化水素基を導入したペンタセン化合物の薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。



WO 2005/080304 A1

明 細 書

ポリアセン化合物及び有機半導体薄膜

技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体材料に関する。また、該有機半導体材料を用いた有機半導体薄膜及び有機半導体素子に関する。

背景技術

[0002] 有機半導体を用いたデバイスは、従来の無機半導体デバイスに比べて成膜条件がマイルドであり、各種基板上に半導体薄膜を形成したり、常温で成膜したりすることが可能であるため、低コスト化や、ポリマーフィルム等に薄膜を形成することによるフレキシブル化が期待されている。

[0003] 有機半導体材料としては、ポリフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の共役系高分子化合物やそのオリゴマーとともに、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等のポリアセン化合物を中心とする芳香族化合物が研究されている。特に、ポリアセン化合物は分子間凝集力が強いと高い結晶性を有していて、これによって高いキャリア移動度と、それによる優れた半導体デバイス特性とを発現することが報告されている。

[0004] そして、ポリアセン化合物のデバイスへの利用形態としては蒸着膜又は単結晶があげられ、トランジスタ、太陽電池、レーザー等への応用が検討されている（非特許文献1〜3を参照）。

[0005] また、蒸着法以外の方法でポリアセン化合物の薄膜を形成する方法として、ポリアセン化合物の一種であるペンタセンの前駆体の溶液を基板上に塗布し、加熱処理してペンタセン薄膜を形成する方法が報告されている（非特許文献4を参照）。この方法は、ポリアセン化合物は溶媒に対する溶解性が低いため、溶解性の高い前駆体の溶液を用いて薄膜を形成し、熱により前駆体をポリアセン化合物に変換するというものである。

[0006] 一方、置換基を有するポリアセン化合物は、高橋らの報告（非特許文献5）、グラハムらの報告（非特許文献6）、アンソニーらの報告（非特許文献7）及び、ミラーらの報

告(非特許文献8)などに記載されており、さらに非特許文献9には2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンの合成例が、非特許文献10には2, 3, 9, 10-テトラクロロペンタセンの合成例がそれぞれ記載されている。

[0007] なお、ペンタセンを超える移動度を有する有機半導体材料は、現在のところ知られていない。

[0008] しかしながら、前述のような前駆体を利用してポリアセン化合物の薄膜を形成する方法は、前記前駆体をポリアセン化合物に変換するために高温処理が必要である(例えば、ペンタセンの場合であれば150℃程度)。また、ポリアセン化合物への変換反応を完全に行うことが難しいため未反応部分が欠陥として残ったり、高温により変性が生じて欠陥となったりする場合がある。

[0009] 一方、前述の高橋らの報告等には、各種のポリアセン化合物に置換基を導入した誘導体が記載されているが、有機半導体材料としての特性や薄膜化に関しては記載されていない。また、2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンや2, 3, 9, 10-テトラクロロペンタセンが合成されているが、それぞれの薄膜の移動度はペンタセンよりも劣っている。特に、後者は高温下での薄膜形成過程において変性が生じるため、半導体としての性質を示さない。

[0010] また、一般に、ポリアセン化合物は縮環数が増えるほど酸素や水に対する安定性が低下する。例えばペンタセンは固体状態では比較的安定だが、溶液状態にすると酸素と容易に反応してポリアセンキノンに酸化される場合がある。特に、長軸方向端部にアルキル基等の電子供与性置換基を有する場合は、その傾向が顕著に表れる。ポリアセンキノンは半導体としての性質を示さないので、性質劣化を防ぐためにもポリアセン化合物は高い耐酸化性を有することが望ましい。

[0011] そこで、本発明は、前述のような従来技術が有する問題点を解決し、高い移動度を発現し且つ溶媒に対する溶解性及び耐酸化性に優れる有機半導体材料を提供することを課題とする。また、高い移動度を有する有機半導体薄膜、及び、電子特性の優れた有機半導体素子を提供することを併せて課題とする。

非特許文献1:「アドバンスド・マテリアルズ」, 2002年, 第14巻, p. 99

非特許文献2:ジミトラコポウラスら,「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス」, 1996

年, 第80巻, p. 2501

非特許文献3: クロークら, 「IEEE・トランザクション・オン・エレクトロン・デバイス」, 1999年, 第46巻, p. 1258

非特許文献4: ブラウンら, 「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス」, 1996年, 第79巻, p. 2136

非特許文献5: 高橋ら, 「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー」, 2000年, 第122巻, p. 12876

非特許文献6: グラハムら, 「ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー」, 1995年, 第60巻, p. 5770

非特許文献7: アンソニーら, 「オーガニック・レターズ」, 2000年, 第2巻, p. 85

非特許文献8: ミラーら, 「オーガニック・レターズ」, 2000年, 第2巻, p. 3979

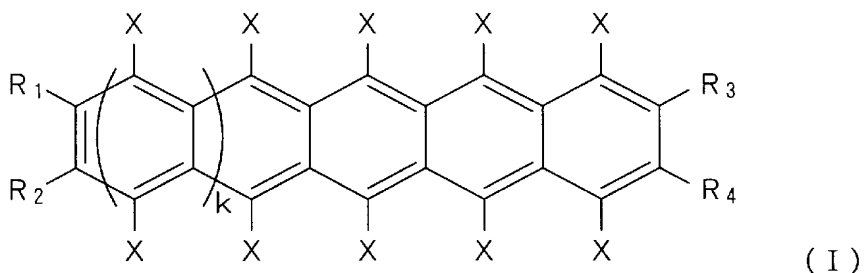
非特許文献9: 「アドバンスド・マテリアルズ」, 2003年, 第15巻, p. 1090

非特許文献10: 「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー」, 2003年, 第125巻, p. 10190

発明の開示

[0012] 前記課題を解決するため、本発明は次のような構成からなる。すなわち、本発明のポリアセン化合物は、下記の化学式(I)で表されるような構造を有することを特徴とする。

[0013] [化1]



[0014] ただし、化学式(I)中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリール

オキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(I)中の複数のXのうち一部はハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、kは1以上5以下の整数である。

[0015] ここで、 R_3 、 R_4 は水素原子であることが好ましい。

[0016] また、 R_1 、 R_2 と R_3 、 R_4 との少なくとも一方は、連結して環状構造を形成していることが好ましい。

[0017] さらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち官能基の炭素数は1以上15以下であることが好ましく、2以上15以下であることがより好ましく、2以上6以下であることが特に好ましい。

[0018] さらに、複数のXのうち偶数個がハロゲン基であり、そのうち少なくとも2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることが好ましい。そして、複数のXのうち2個がハロゲン基であり、これら2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることが特に好ましい。

[0019] さらに、kは1又は2であることが好ましい。

[0020] さらに、本発明の有機半導体薄膜は、前述した本発明のポリアセン化合物で構成され、結晶性を有することを特徴とする。この有機半導体薄膜は、基板上に形成された結晶性の有機半導体薄膜であって、前記ポリアセン化合物の分子の長軸が前記基板の表面に対して垂直方向に配向していることが好ましい。

[0021] さらに、本発明の有機半導体素子は、前述した本発明の有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成したことを特徴とする。

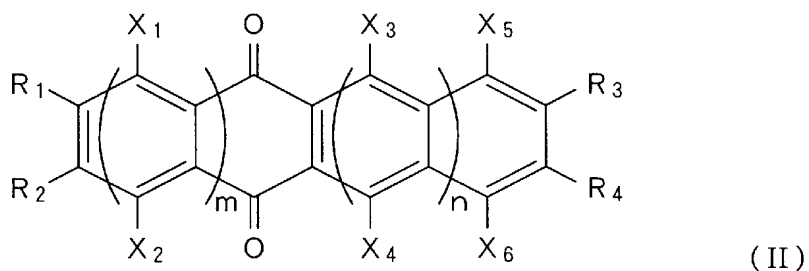
[0022] さらに、本発明のトランジスタは、ゲート電極、誘電体層、ソース電極、ドレイン電極、及び半導体層を備えるトランジスタにおいて、前記半導体層を前述した本発明の有機半導体薄膜で構成したことを特徴とする。

[0023] さらに、本発明のポリアセン化合物の製造方法は、ポリアセンキノ誘導体を還元してヒドロキシポリアセン誘導体とし、さらにこのヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香化することにより、前述した本発明のポリアセン化合物を製造する方法であ

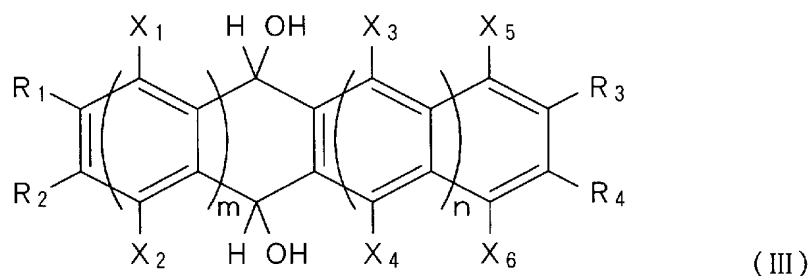
って、前記ポリアセンキノ誘導体は、前述した本発明のポリアセン化合物に対応する化学構造を有する化合物であって、同一の六員環数及び同一の R_1, R_2, R_3, R_4 を備えるとともに、ポリアセン化合物となった際にハロゲン基と結合する炭素原子が、キノンのカルボニル炭素となっており、前記ヒドロキシポリアセン誘導体は、前述した本発明のポリアセン化合物に対応する化学構造を有する化合物であって、同一の六員環数及び同一の R_1, R_2, R_3, R_4 を備えるとともに、ポリアセン化合物となった際にハロゲン基と結合する炭素原子が、水酸基及び水素原子と結合していることを特徴とする。

[0024] さらに、本発明のポリアセン化合物の製造方法は、前述した本発明のポリアセン化合物を製造する方法であって、下記の化学式(II)で表されるような構造を有するポリアセンキノ誘導体を還元して、下記の化学式(III)で表されるような構造を有するヒドロキシポリアセン誘導体とし、さらにこのヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香化することを特徴とする。

[0025] [化2]



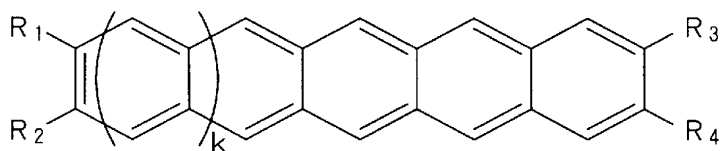
[0026] [化3]



[0027] ただし、化学式(II)及び化学式(III)中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(II)及び化学式(III)中の X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 はそれぞれハロゲン基又は水素原子である。ただし、 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 の全てがハロゲン基である場合を除く。さらに、 m は2以上の整数であり、 $m+n$ は3以上7以下の整数である。

[0028] さらに、本発明のヒドロキシポリアセン誘導体は、下記の化学式(IV)で表されるような構造を有するポリアセンに対応する化学構造を有するヒドロキシポリアセン誘導体であって、同一の六員環数及び同一の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 を備えるとともに、前記ポリアセンにおいて R_1 , R_2 , R_3 , R_4 が結合している炭素原子以外の炭素原子のうち少なくとも一つが、水酸基及び水素原子と結合している構造を有することを特徴とする。

[0029] [化4]



(IV)

[0030] ただし、化学式(IV)中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルボキシ基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、 k は1以上5以下の整数である。

[0031] さらに、本発明のヒドロキシポリアセン誘導体は、上記の化学式(III)で表されるような構造を有することを特徴とする。

[0032] 本発明のポリアセン化合物は、細長い形のポリアセン骨格の長軸方向の端部(一方又は両方の端部)に官能基を有し、且つ、側面部分にハロゲン基を有する構造である。本発明者らは、ポリアセン化合物の長軸方向の端部に官能基を導入することによって、溶媒に対する溶解性が向上し、側面部分にハロゲン基を導入することによって、耐酸化性が向上すると考え、前記化学式(I)で表されるような構造を有する新規なポリアセン化合物を発明するに至った。

[0033] そして、本発明のポリアセン化合物及びその薄膜は、従来の有機材料中で最も高い移動度を有するペンタセンと同程度又はそれを超える高い移動度を発現することを見出した。また、常温において溶媒に対する溶解性が乏しいペンタセンと比べて、本発明のポリアセン化合物は溶解性が優れていること、及び、耐酸化性が優れていることを見出した。さらに、本発明のポリアセン化合物の薄膜を用いた有機半導体素子は、優れた電子特性を示すことを見出した。

[0034] すなわち、本発明のポリアセン化合物は、高い移動度を発現するとともに、溶媒に対する溶解性及び耐酸化性に優れる。また、本発明の有機半導体薄膜は高い移動度を有している。さらに、本発明の有機半導体素子は優れた電子特性を有している。

[0035] さらに、本発明のポリアセン化合物の製造方法は、前述のようなポリアセン化合物を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンの ^1H -NMRスペクトルを示す図である。

[図2]6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンの薄膜のX線回折パターンを示す図である。

[図3]実施例1のトランジスタのドレイン電流／ドレイン電圧曲線を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0037] 本発明のポリアセン化合物は、前述の化学式(I)に示すような構造の化合物である。

[0038] 長軸方向の端部の官能基($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$)としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基が好ましく、溶媒への溶解性及び結晶性を勘案すると、炭素数は1〜15個が好ましい。溶媒への高溶解性を示すためには炭素数は2〜15個がより好ましく、高溶解性と高い結晶性の両方を有するためには、炭素数が2〜6個であることが特に好ましい。炭化水素基の構造は、直鎖状や分岐状でもよいし、環状構造でもよい。

[0039] アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、ドデカニル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基等があげられる。また、アルケニル基の例としてはメタクリル基やアクリル基があげられ、アルキニル基の例としてはエチニル基やプロパギル基があげられる。また、アルケニル基及びアルキニル基においては、二重結合及び三重結合は官能基中のどの位置にあっても差し支えない。二重結合及び三重結合は、官能基の構造を強固とする目的、不飽和結合基を用いてさらに他の分子と反応させる目的、あるいは不飽和結合基同士を反応(結合)又は重合させる目的で利用することができる。

[0040] 以下に、脂肪族炭化水素基以外のもので、長軸方向の端部の官能基(R_1 , R_2 , R_3 , R_4)として好適なものの例を示す。これらの官能基の場合も、その炭素数は前述した脂肪族炭化水素基の場合と同様に、1以上15以下であることが好ましく、2以上15以下であることがより好ましく、2以上6以下であることが特に好ましい。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、ナフトキシ基、フェニルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基があげられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、*t*-ブトキシ基があげられる。アシル基の例としては、ホルミル基、アセチル基、2-メチルプロパノイル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクタノイル基、2-ヘキシルデカノイル基、ドデカノイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基があげられる。アリールオキシカルボニル基の例としては、フェノキシカルボニル基、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル基、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル基、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニル基があげられる。

[0041] また、アミノ基の例としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、メチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、フェニルアミノ基があげられる。スルフィド基、ジスルフィド基の例としては、“-S-”や“-S-S-”の部分構造を有する基のすべてがあげられるが、環状構造を有していてもよく、その具体例としてはチオラン環、1, 3-ジチオラン環、1, 2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、チオモルホリン環等を含む基があげられる。このような環状構造は、鎖状構造に比べて立体的な影響が少ないという点で好ましく、特に5員環や6員環を形成する官能基はアセン環の平面性を保持するという点で好ましい。

[0042] さらに、シリル基の例としては、トリメチルシリル基、ジメチルフェニルシロキシ基、ジフェニルメチルシロキシ基があげられる。スルホニル基の例としては、メチルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*n*-オクチルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、フェニルスルホニル基があげられる。

[0043] また、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 の全部が異種の官能基でもよいし、全部又は一部が同種の官能基でもよい。例えば、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 の全部がアルキル基でもよいし、一部がアルキル基で他部が水素原子でもよい。

[0044] ポリアセン骨格の長軸方向の端部及び側面部分の両方に官能基を有するペンタセ

ン化合物は、分子同士のスタッキング時に官能基が障害(立体障害)となる場合があるため、分子間の共役面の重なりが阻害されることがある。したがって、端部の官能基の数は少ない方が好ましく、特に片側の端部にのみ官能基を有する場合は、分子同士がスタッキングする際に官能基を有する端部が交互に反対向きになるように配列できるという点で好ましい。また、片側の端部のみに官能基を有する場合には、分子の長軸方向に極性が生じるため、溶媒への溶解性を向上させるという点でも好ましい。

- [0045] さらに、 R_1 と R_2 は連結して、式 $-A-(CH_2)_n-A-$ で示される環を形成してもよい(該式中のAは例えば酸素原子又は硫黄原子であり、nは1以上の整数である)。もちろん、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 の両方が上記のような環を形成していてもよい。
- [0046] なお、長軸方向の端部の官能基(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4)は、上に示した基を2つ以上組み合わせた複合官能基でもよい。
- [0047] また、複数のXの一部はハロゲン基であり、他のものは水素原子である。複数のXのうち1個がハロゲン基で、他の全てが水素原子でもよいし、1個が水素原子で、他の全てがハロゲン基でもよい。複数のXのうち2つ以上がハロゲン基である場合には、それらのハロゲン基は同種であってもよいし、異種であってもよい。複数のXの全てがハロゲン基であるものは、本発明には含まれない。
- [0048] なお、複数のXのうち偶数個がハロゲン基であり、これらのうち2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合しているポリアセン化合物は、同一アセン環内にカルボニル基を2つ有するポリアセンキノン(ポリアセン化合物を合成する場合の前駆体となる)の合成が容易であること、且つ、分子同士がスタッキングする際にハロゲン基同士の立体障害が少ないという観点から好ましい。
- [0049] ポリアセン骨格の長軸方向の端部及び側面部分の両方に官能基を有するペンタセン化合物は、分子同士のスタッキング時に官能基が障害(立体障害)となる場合があるため、分子間の共役面の重なりが阻害されることがある。したがって、側面部分のハロゲン基の数は少ない方が好ましい。また、ハロゲン基の種類は、ファンデルワールス半径の最も小さいフッ素が好ましい。
- [0050] また、ポリアセン骨格の縮環数に関しては、前述の化学式(I)中のkが1又は2であ

ることが好ましい。一般に、縮環数が増えていくと有機溶剤への溶解性は低下し、酸素への反応性の向上、つまり耐酸化性が低下する。一方で、縮環数が増加するに従い、HOMO-LUMOギャップが減少することから高い移動度の発現が見込まれる。これら溶解性、安定性、及び半導体特性を勘案すると、 k が1(すなわち縮環数が5)のペンタセンと、 k が2(すなわち縮環数が6)のヘキサセンが好ましい。

[0051] 次に、本発明のポリアセン化合物の合成方法について説明する。本発明のポリアセン化合物はハロゲン置換ポリアセン誘導体であり、ポリアセン化合物に対応する化学構造を有するポリアセンキノン化合物を原料として、2段階で合成することができる。なお、ポリアセンキノン化合物は、ポリアセン化合物に対応する化学構造を有しているので、六員環の数や備えている官能基の種類、数、置換位置はポリアセン化合物と同一であるが、ポリアセンキノン化合物はカルボニル基を有しているから、環構造はポリアセン構造とはなっていない。

[0052] まず1段階目は、ポリアセンキノン化合物のカルボニル基を水素化リチウムアルミニウム等の水素化金属塩(還元剤)でヒドロキシル基に還元する。得られた還元体(ヒドロキシポリアセン誘導体)をジメチルスルフィド存在下においてN-クロロスクシンイミド等のハロゲン化剤と反応させると、ハロゲン置換と芳香化とが連続して進行し、ハロゲン置換ポリアセン誘導体を得ることができる。

[0053] つまり、ポリアセンキノン化合物のカルボニル炭素にハロゲン基が導入されて、ハロゲン置換ポリアセン誘導体となる。キノン部位は1つでも複数でもよく、複数のキノン部位を有するポリアセンキノン化合物から多ハロゲン置換ポリアセン誘導体を得ることができる。なお、ヒドロキシポリアセン誘導体は、ポリアセン化合物に対応する化学構造を有していて、六員環の数や備えている官能基の種類、数、置換位置はポリアセン化合物と同一であるが、ヒドロキシポリアセン誘導体は水酸基及び水素原子と結合している炭素原子を有しているから、環構造はポリアセン構造とはなっていない。

[0054] 例えば6, 13-ジハロゲン化ペンタセン誘導体は、6, 13-ペンタセンキノン誘導体から2段階で合成することができる。例えば、長軸方向両端部に置換基を有する6, 13-ペンタセンキノン誘導体は、フタルアルデヒド誘導体とシクロヘキサノン-1, 4-ジオンとの環化縮合反応によって容易に得られる。一方、長軸方向片側端部のみに置換

基を有する6, 13-ペンタセンキノ誘導体は、フタルアルデヒド誘導体と1, 4-ジヒドロキシアントラセンとの環化縮合反応によって容易に得られる。

[0055] 両端部又は片側端部が置換された6, 13-ペンタセンキノ誘導体は、上記の還元反応とハロゲン化-芳香化反応とにより、両端部又は片側端部に置換基を有する6, 13-ジハロゲン化ペンタセン誘導体に変換することができる。本発明のポリアセン化合物は、上記のような合成方法と同様の方法で合成することが可能であり、所望の多ハロゲン化ポリアセン化合物を効率良く得ることができる。

[0056] 本発明のポリアセン化合物は結晶性を有し、この結晶構造はヘリンボン型で、分子が配列した構造を示す。このヘリンボン構造の結晶構造においては、細長い分子が矢筈状にスタックされた格子構造をとる。これら結晶構造は、X線回折により構造決定することができる。

[0057] また、本発明のポリアセン化合物は、無置換のポリアセン化合物と同様に斜方晶系構造又は立方晶系構造を示す。ここで、結晶の格子定数a, b, cが決定でき、このc軸格子定数は細長い分子の分子長が配列した格子ユニット長さに対応し、a軸及びb軸格子定数は分子の共役面がスタックした分子カラム面内の格子ユニットの大きさに対応する。

[0058] さらに、本発明のポリアセン化合物は、分子の共役面がスタックした面の分子間距離(a軸及びb軸格子定数に対応する)が、無置換のポリアセン化合物と比較して同等又は縮小した構造を示す。このことは分子間の π 電子の重なりが大きく、キャリアが容易に分子間を移動できることにつながり、高い移動度を示す原因と考えられる。また、c軸格子定数はポリアセン化合物の長軸方向の分子長に対応して変化し、ほぼ分子長と同等又は若干小さい値を示す。

[0059] さらに、本発明のポリアセン化合物は、分子構造中にハロゲン元素を有しているため、ハロゲン元素を有していないものと比べて耐酸化性が優れている。これは、ハロゲン元素の導入により分子のイオン化ポテンシャルが増加し、酸素等の酸化剤に対する反応性が低下したためである。また、ハロゲン元素の導入により電子受容性分子との電荷移動も抑制されるので、半導体のキャリア濃度変動安定性にもつながる。さらに、本発明のポリアセン化合物で電界効果トランジスタを製造した場合には、ゲート

電圧に対してドレイン電流の変化が大きくなり、高いon/off電流比が得られる。

[0060] 次に、本発明の有機半導体薄膜について説明する。

[0061] 本発明の有機半導体薄膜の形成方法としては、公知の方法を採用することが可能であり、例えば、真空蒸着、MBE法(Molecular Beam Epitaxy)、スパッタリング法、レーザー蒸着法、気相輸送成長法等があげられる。そして、このような方法により、基板表面に薄膜を形成することができる。

[0062] 本発明で用いるポリアセン化合物は昇華性を示すので、前述の方法で薄膜を形成することが可能である。MBE法、真空蒸着法、及び気相輸送成長法は、ポリアセン化合物を加熱して昇華した蒸気を、高真空、真空、低真空又は常圧で基板表面に輸送して薄膜を形成するものである。また、スパッタリング法は、ポリアセン化合物をプラズマ中でイオン化させて、ポリアセン化合物の分子を基板上に堆積して薄膜を形成する方法である。また、レーザー蒸着法は、レーザー照射によりポリアセン化合物を加熱して蒸気を生成させ、ポリアセン化合物の分子を基板上に堆積して薄膜を形成する方法である。前述の製法のうちMBE法、真空蒸着法、及び気相輸送成長法は、生成する薄膜の平坦性及び結晶性に優れるので好ましい。

[0063] MBE法や真空蒸着法における薄膜作製条件としては、例えば、基板温度は室温以上100℃以下とすることが好ましい。基板温度が低温であるとアモルファス状の薄膜が形成されやすく、また、100℃を超えると薄膜の表面平滑性が低下する。また、気相輸送成長法の場合は、基板温度は室温以上200℃以下とすることが好ましい。

[0064] また、本発明のポリアセン化合物は、薄膜成長速度が高い場合でも結晶性の良好な薄膜を形成しやすく、高速成膜が可能である。成長速度は、0.1nm/min以上1μm/sec以下の範囲とすることが好ましい。0.1nm/min未満では結晶性が低下しやすく、1μm/secを超えると薄膜の表面平滑性が低下する。

[0065] また、本発明の有機半導体薄膜は、ウェットプロセスで形成することも可能である。従来公知の無置換ポリアセン化合物は一般の溶媒に室温では難溶であり、溶液化と溶液の塗布による薄膜形成とが困難であったが、本発明のポリアセン化合物は、官能基の導入により溶媒に対する溶解性が無置換ポリアセン化合物と比べて同等又は高いので、室温での溶液化と溶液の塗布による薄膜形成とが可能である。溶液化に

好適な溶媒の例としては、ヘキサン、ペンタン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンをあげることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0066] 本発明の有機半導体薄膜は、本発明のポリアセン化合物の溶液を基板等のベース上に被覆した上、加熱等の方法により前記溶媒を気化させることにより得ることができる。前記溶液をベース上に被覆する方法としては、塗布、噴霧の他、ベースを前記溶液に接触させる方法等があげられる。具体的には、スピコート、ディップコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ブレード塗布、印刷（平版印刷、凹版印刷、凸版印刷等）等の公知の方法があげられる。使用する溶媒の種類及びポリアセン化合物の濃度は、印刷方法によって異なり、それぞれの印刷方法に適した溶液を調製して使用することが好ましい。

[0067] このような操作は、通常の大気下又は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。また、溶媒を気化させる際には、ベース付近の温度や雰囲気の溶媒蒸気圧により気液界面の溶媒気化速度を調節することによって、結晶成長を制御することができる。

[0068] さらに、有機半導体薄膜の安定性、半導体特性の点から、有機半導体薄膜中に残存する溶媒の量は低いことが好ましい。よって、通常は、有機半導体薄膜を形成した後に再度加熱処理及び／又は減圧処理を施して、有機半導体薄膜中に残存する溶媒をほぼ完全に除去することが好ましい。

[0069] このように、ドライプロセス又はウェットプロセスによりポリアセン化合物からなる有機半導体薄膜が形成できる。

[0070] 前述したように、本発明のポリアセン化合物は、結晶性及び半導体特性に優れた薄膜を形成することができる。また、本発明の有機半導体薄膜においては、ポリアセン化合物は、分子の長軸をベース面に対して垂直にして配向している。このことは、ポリアセン化合物の分子の分子凝集力が強く、分子面同士でスタックした分子カラムを形成しやすいためであると考えられる。したがって、有機半導体薄膜のX線回折パターンは、結晶の(00n)面強度が強く現れやすい。この面間距離は、結晶のc軸格

子定数にあたる。

- [0071] また、本発明のポリアセン化合物は、その結晶の結晶軸のa軸方向及び／又はb軸方向の分子間距離が縮小する場合があります、この分子間距離の縮小によってキャリア移動が起こりやすく、その結果、高い移動度を示す。このような有機半導体薄膜で構成された有機半導体素子は、層状に形成された分子カラムに沿ってキャリアが流れやすい性質を持つものと思われる。そして、このa軸及びb軸の格子定数は、斜め入射X線回折、透過型電子線回折、薄膜のエッジ部にX線を入射させ回折を測定する方法などによって観測することができる。
- [0072] さらに、通常は無機半導体薄膜は、その結晶性がベースの材料の結晶性、面方位の影響を受けるが、本発明の有機半導体薄膜は、ベースの材料の結晶性、面方位に関係なく高結晶性の薄膜となる。よって、ベースの材料には、結晶性、非晶性に関係なく種々の材料を用いることが可能である。
- [0073] 例えば、ガラス、石英、酸化アルミニウム、サファイア、チッ化珪素、炭化珪素等のセラミック、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガリウム燐、ガリウム窒素等の半導体、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、環状ポリオレフィン、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート等の樹脂、紙、不織布などがあげられる。
- [0074] また、ベースの形状は特に限定されるものではないが、通常はシート状のベースや板状のベース(基板)が用いられる。
- [0075] 本発明の有機半導体薄膜はキャリア移動度が高いことが特徴であり、 $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であり、最も好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上である。
- [0076] このような有機半導体薄膜を用いることにより、エレクトロニクス、フォトニクス、バイオエレクトロニクス等の分野において有益な半導体素子を製造することができる。このような半導体素子の例としては、ダイオード、トランジスタ、薄膜トランジスタ、メモリ、フォトダイオード、発光ダイオード、発光トランジスタ、センサ等があげられる。

- [0077] トランジスタ及び薄膜トランジスタは、ディスプレイに利用することが可能であり、液晶ディスプレイ、分散型液晶ディスプレイ、電気泳動型ディスプレイ、粒子回転型表示素子、エレクトロクロミックディスプレイ、有機発光ディスプレイ、電子ペーパー等の種々の表示素子に利用可能である。トランジスタ及び薄膜トランジスタは、これらの表示素子において表示画素のスイッチング用トランジスタ、信号ドライバ回路素子、メモリ回路素子、信号処理回路素子等に利用される。
- [0078] 半導体素子がトランジスタである場合には、その素子構造としては、例えば、基板／ゲート電極／絶縁体層（誘電体層）／ソース電極・ドレイン電極／半導体層という構造、基板／半導体層／ソース電極・ドレイン電極／絶縁体層（誘電体層）／ゲート電極という構造、基板／ソース電極（又はドレイン電極）／半導体層＋絶縁体層（誘電体層）＋ゲート電極／ドレイン電極（又はソース電極）という構造等があげられる。このとき、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極は、それぞれ複数設けてもよい。また、複数の半導体層を同一平面内に設けてもよいし、積層して設けてもよい。
- [0079] トランジスタの構成としては、MOS（メタルー酸化物（絶縁体層）ー半導体）型及びバイポーラ型のいずれでも採用可能である。ポリアセン化合物は、通常はp型半導体であるので、ドナードーピングしてn型半導体としたポリアセン化合物と組み合わせたり、ポリアセン化合物以外のn型半導体と組み合わせたりすることにより、素子を構成することができる。
- [0080] また、半導体素子がダイオードである場合には、その素子構造としては、例えば、電極／n型半導体層／p型半導体層／電極という構造があげられる。そして、p型半導体層に本発明の有機半導体薄膜が使用され、n型半導体層に前述のn型半導体を使用される。
- [0081] 半導体素子における有機半導体薄膜内部又は有機半導体薄膜表面と電極との接合面の少なくとも一部は、ショットキー接合及び／又はトンネル接合とすることができる。このような接合構造を有する半導体素子は、単純な構成でダイオードやトランジスタを作製することができるので好ましい。さらに、このような接合構造を有する有機半導体素子を複数接合して、インバータ、オシレータ、メモリ、センサ等の素子を形成することもできる。

- [0082] さらに、本発明の半導体素子を表示素子として用いる場合は、表示素子の各画素に配置され各画素の表示をスイッチングするトランジスタ素子(ディスプレイTFT)として利用できる。このようなアクティブ駆動表示素子は、対向する導電性基板のパターニングが不要なため、回路構成によっては、画素をスイッチングするトランジスタを持たないパッシブ駆動表示素子と比べて画素配線を簡略化できる。通常は、1画素当たり1個から数個のスイッチング用トランジスタが配置される。このような表示素子は、基板面に二次元的に形成したデータラインとゲートラインとを交差した構造を有し、データラインやゲートラインがトランジスタのゲート電極、ソース電極、ドレイン電極にそれぞれ接合されている。なお、データラインとゲートラインとを分割することや、電流供給ライン、信号ラインを追加することも可能である。
- [0083] また、表示素子の画素に、画素配線、トランジスタに加えてキャパシタを併設して、信号を記録する機能を付与することもできる。さらに、表示素子が形成された基板に、データライン及びゲートラインのドライバ、画素信号のメモリ、パルスジェネレータ、信号分割器、コントローラ等を搭載することもできる。
- [0084] また、本発明の有機半導体素子は、ICカード、スマートカード、及び電子タグにおける演算素子、記憶素子としても利用することができる。その場合、これらが接触型であっても非接触型であっても、問題なく適用可能である。このICカード、スマートカード、及び電子タグは、メモリ、パルスジェネレータ、信号分割器、コントローラ、キャパシタ等で構成されており、さらにアンテナ、バッテリーを備えていてもよい。
- [0085] さらに、本発明の有機半導体素子でダイオード、ショットキー接合構造を有する素子、トンネル接合構造を有する素子を構成すれば、その素子は光電変換素子、太陽電池、赤外線センサ等の受光素子、フォトダイオードとして利用することもできるし、発光素子として利用することもできる。また、本発明の有機半導体素子でトランジスタを構成すれば、そのトランジスタは発光トランジスタとして利用することができる。これらの発光素子の発光層には、公知の有機材料や無機材料を使用することができる。
- [0086] さらに、本発明の有機半導体素子はセンサとして利用ことができ、ガスセンサ、バイオセンサ、血液センサ、免疫センサ、人工網膜、味覚センサ等、種々のセンサに応用することができる。通常は、有機半導体素子を構成する有機半導体薄膜に測定

対象物を接触又は隣接させた際に生じる有機半導体薄膜の抵抗値の変化によって、測定対象物の分析を行うことができる。

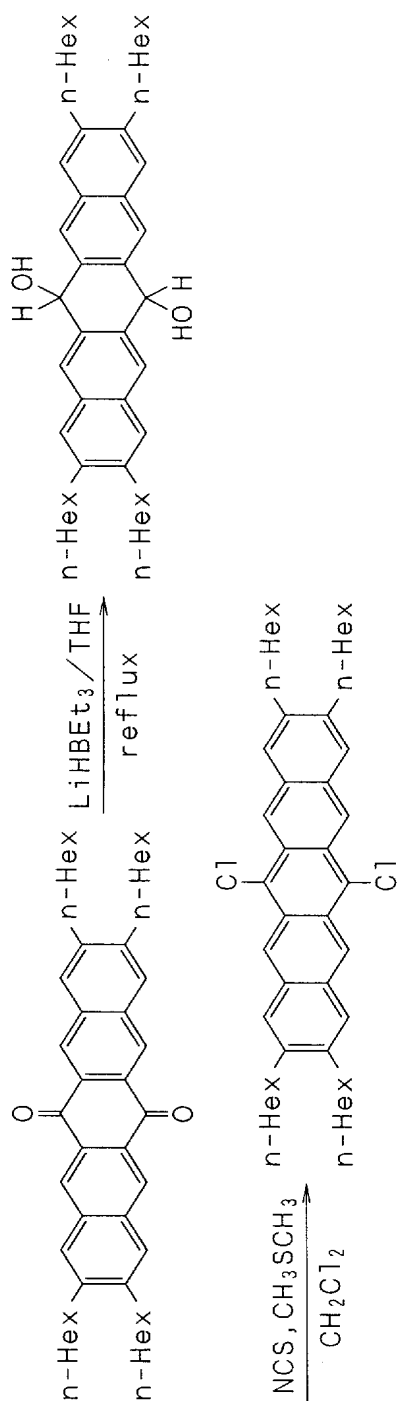
[0087] 以下に、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

[0088] [実施例1:6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

2, 3, 9, 10-テトラヘキシル-6, 13-ペンタセンキノン649mgをテトラヒドロフラン(THF) 30mlに溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレーートのTHF溶液(濃度は1mol/1000ml)を5ml加え、窒素雰囲気下で12時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンをほぼ定量的に得た(下記の反応式を参照)。

[0089] [化5]



[0090] 得られた6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンについて、質

量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0091] FAB-MS (NBA) : $m/z = 649$

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0092] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.88及び0.91 (m, 12H)、1.32及び1.35 (m, 16H)、1.48及び1.52 (m, 8H)、1.63及び1.67 (m, 8H)、2.75 (t, 8H)、5.74 (s, 2H)、7.58 (s, 4H)、7.80 (s, 4H)

[ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド382mgをジクロロメタン40mlに溶解させ、 -20°C に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.32mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン231mgをジクロロメタン20mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた(上記の反応式を参照)。

[0093] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をベンゼンとn-ヘキサンとの混合溶媒から再沈殿を行うと、純粋な6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン74mgが得られた。この反応における収率は30%であった。

[0094] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0095] FAB-MS (NBA) : $m/z = 684, 682$

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示し、得られたチャートを図1に示す。

[0096] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.90及び0.93 (m, 12H)、1.35及び1.39 (m, 16H)、1.48及び1.50 (m, 8H)、1.71及び1.80 (m, 8H)、2.77 (t, 8H)、7.76 (s, 4H)、9.01 (s, 4H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン

を窒素雰囲気中でクロロホルムに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上にスピコート(回転速度:2000rpm、回転時間:20秒間)して、膜厚120nmの6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を形成した。

[0097] 得られた6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果(図2に示すチャートを参照)、(00n)面に相当する回折線($n=1, 2, 3, 4$)が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は4.2nmであることが分かった。6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラヘキシルペンタセン分子の長軸方向の長さが4.0~4.2nmであることから、6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラヘキシルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

[0098] [有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャンネル長)は20 μm 、パターン長さ(チャンネル幅)は500 μm である。

[0099] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様のスピコートにより6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0100] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流/電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された(図3を参照)。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

[0101] [実施例2:6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

2,3,9,10-テトラプロピル-6,13-ペンタセンキノン357mgをTHF50mlに溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレーートのTHF溶液(濃度は1mol/1000

ml)を11ml加え、窒素雰囲気下で24時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0102] 得られた6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンについて、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0103] ^1H -NMR (ppm): δ 1.05 (t, 12H)、1.67~1.77 (m, 8H)、2.76 (t, 8H)、5.78 (s, 2H)、7.61 (s, 4H)、7.81 (s, 4H)

[ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド800mgをジクロロメタン45mlに溶解させ、 -20°C に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.66mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセン361mgをジクロロメタン35mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0104] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をベンゼンから再沈殿を行うと、純粋な6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセン38mgが得られた。この反応における収率は10%であった。

[0105] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0106] FAB-HRMS (NBA): $m/z = 514.2208$ (計算値 = 514.2194)

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0107] ^1H -NMR (ppm): δ 1.08 (t, 12H)、1.73~1.82 (m, 8H)、2.76 (t, 8H)、7.76 (s, 4H)、9.01 (s, 4H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセン

を窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上にスピコート(回転速度:1000rpm、回転時間:10秒間)して、膜厚120nmの6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン薄膜を形成した。

[0108] 得られた6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線($n=3, 4, 5, 6$)が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は4.3nmであることが分かった。6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.2~2.4nmであることから、6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

[0109] [有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャンネル長)は50 μm 、パターン長さ(チャンネル幅)は500 μm である。

[0110] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様のスピコートにより6,13-ジクロロ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0111] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流/電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $5 \times 10^{-2} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

[0112] [実施例3:6,13-ジクロロ-2,3-ジプロピルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

2,3-ジプロピル-6,13-ペンタセンキノン314mgをTHF60mlに溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレーートのTHF溶液(濃度は1mol/1000ml)を6ml

加え、窒素雰囲気下で20時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジプロピルペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0113] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド1.0gをジクロロメタン60mlに溶解させ、-20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.83mlを滴下した後、10分撹拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジプロピルペンタセン317mgをジクロロメタン50mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0114] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をエタノールから再沈殿を行うと、純粋な6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン17mgが得られた。この反応における収率は5%であった。

[0115] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0116] FAB-HRMS (NBA) : $m/z = 430.1258$ (計算値 = 430.1255)

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0117] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 1.08 (t, 6H)、1.73-1.82 (m, 4H)、2.75 (t, 4H)、7.38 (dd, 2H)、7.75 (s, 2H)、7.99 (dd, 2H)、9.00 (s, 2H)、9.11 (s, 2H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセンを窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上にスピンコート(回転速度:1000rpm、回転時間:10秒間)して、膜厚80nmの6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン薄膜を形成した。

[0118] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線(n=1, 2, 3, 4)が観測され、この面間

距離により薄膜の結晶格子定数は2.4nmであることが分かった。6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.0-2.4nmであることから、6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

[0119] [有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャンネル長)は50 μ m、パターン長さ(チャンネル幅)は500 μ mである。

[0120] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様のスピコートにより6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0121] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流/電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、0.10cm²/V・sであった。

[0122] [実施例4:6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

2, 3-ジヘキシル-6, 13-ペンタセンキノン334mgをTHF 50mlに溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレーートのTHF溶液(濃度は1mol/1000ml)を11ml加え、窒素雰囲気下で20時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジヘキシルペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0123] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド780mgをジクロロメタン40mlに溶解させ、-20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.64mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジヘキシルペンタセン336m

gをジクロロメタン40mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0124] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をエタノールから再沈殿を行うと、純粋な6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセン35mgが得られた。この反応における収率は10%であった。

[0125] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0126] FAB-HRMS (NBA) : $m/z = 514.2193$ (計算値 = 514.2194)

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0127] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.92 (t, 6H)、1.30~1.50 (m, 12H)、1.68~1.76 (m, 4H)、2.74 (t, 4H)、7.37 (dd, 2H)、7.71 (s, 2H)、7.98 (dd, 2H)、8.96 (s, 2H)、9.08 (s, 2H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセンを窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上にスピコート(回転速度:1000rpm、回転時間:10秒間)して、膜厚100nmの6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセン薄膜を形成した。

[0128] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線($n=1, 2, 3, 4$)が観測され、この面間距離は1.1nmであることが分かった。6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.2~2.5nmであることから、6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが推定される。

[0129] [有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャネル長)は $50\mu\text{m}$ 、パターン長さ(チャネル幅)は $500\mu\text{m}$ である。

[0130] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様のスピコートにより6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0131] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流／電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を -10V から -40V まで、 10V ステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $9 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

[0132] [実施例5: 6, 13-ジブromo-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンの合成]
[中間体の合成方法について]

実施例1と同様にして、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンを得た。

[0133] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-ブロモスクシンイミド 338mg をTHF 20ml に溶解させ、 -20°C に冷却した。そして、ジメチルスルフィド 0.20ml を滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン 150mg をTHF 10ml に溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0134] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒としては、ベンゼンとヘキサンとの混合溶媒を用いた)にて精製を行うと、純粋な6, 13-ジブromo-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン 30mg が得られた。この反応における収率は17%であった。

[0135] 得られた6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0136] FAB-MS (NBA) : $m/z = 774, 772, 770$

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0137] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.92 (t, 12H)、1.30–1.53 (m, 24H)、1.68–1.78 (m, 8H)、2.77 (t, 8H)、7.77 (s, 4H)、9.05 (s, 4H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンを窒素雰囲気中でクロロホルムに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上にスピコート(回転速度:1000rpm、回転時間:10秒間)して、膜厚120nmの6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を形成した。

[0138] 得られた6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線($n=1, 2, 3, 4$)が観測され、この面間距離は2.2nmであることが分かった。6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.3–2.7nmであることから、6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン分子は薄膜内において、基板の表面に対して垂直方向から若干傾いた方向に分子の長軸を配向させて結晶を形成していることが分かった。

[0139] [有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャネル長)は50 μm 、パターン長さ(チャネル幅)は500 μm である。

[0140] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様のスピコートにより6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0141] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流／電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を−10Vから−40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $0.014\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

[0142] [実施例6:6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

実施例2と同様にして、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンを得た。

[0143] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-ブロモスクシンイミド462mgをTHF20mlに溶解させ、−20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.28mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセン150mgをTHF15mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0144] 有機溶媒を減圧留去し、残渣にn-ヘキサンを加えてろ過した。そして、その残渣をアセトニトリルで洗浄し、さらにn-ヘキサンとベンゼンの1:1混合溶媒で洗浄すると、純粋な6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセン37mgが得られた。この反応における収率は20%であった。

[0145] 得られた6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0146] FAB-HRMS (NBA) : $m/z = 606, 604, 602$

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0147] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 1.07 (t, 12H)、1.75–1.78 (m, 8H)、2.76 (t, 8H)、7.77 (s, 4H)、9.06 (s, 4H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセン

を窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上に展開して、膜厚100nmの6,13-ジブロモ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン薄膜を形成した。

- [0148] 得られた6,13-ジブロモ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線($n=1, 2, 3, 4$)が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は2.4nmであることが分かった。6,13-ジブロモ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.2-2.4nmであることから、6,13-ジブロモ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

- [0149] [有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャンネル長)は50 μm 、パターン長さ(チャンネル幅)は500 μm である。

- [0150] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様にして6,13-ジブロモ-2,3,9,10-テトラプロピルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

- [0151] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流/電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、0.05 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

- [0152] [実施例7:6,13-ジブロモ-2,3-ジプロピルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

実施例3と同様にして、6,13-ジヒドロキシ-2,3-ジプロピルペンタセンを得た。

- [0153] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-ブロモスクシンイミド552mgをTHF20mlに溶解させ、

-20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.33mlを滴下した後、10分撹拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジプロピルペンタセン150mgをTHF 15mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0154] 有機溶媒を減圧留去し、残渣にn-ヘキサンを加えてろ過した。そして、その残渣をn-ヘキサンとベンゼンの5:1混合溶媒で洗浄し、さらにアセトニトリルで洗浄すると、純粋な6, 13-ジブロモ-2, 3-ジプロピルペンタセン30mgが得られた。この反応における収率は15%であった。

[0155] 得られた6, 13-ジブロモ-2, 3-ジプロピルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0156] FAB-HRMS (NBA) : $m/z = 522, 520, 518$

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0157] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 1.09 (t, 6H)、1.76~1.82 (m, 4H)、2.77 (t, 4H)、7.40 (dd, 2H)、7.79 (s, 2H)、8.02 (dd, 2H)、9.10 (s, 2H)、9.20 (s, 2H)

〔有機半導体薄膜の製造方法について〕

前述のようにして合成した6, 13-ジブロモ-2, 3-ジプロピルペンタセンを窒素雰囲気中でクロロホルムに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上に展開して、膜厚120nmの6, 13-ジブロモ-2, 3-ジプロピルペンタセン薄膜を形成した。

[0158] 得られた6, 13-ジブロモ-2, 3-ジプロピルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線($n=1, 2, 3, 4$)が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は2.4nmであることが分かった。6, 13-ジブロモ-2, 3-ジプロピルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.0~2.4nmであることから、6, 13-ジブロモ-2, 3-ジプロピルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

[0159] 〔有機半導体素子について〕

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面

に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャンネル長)は $50\mu\text{m}$ 、パターン長さ(チャンネル幅)は $500\mu\text{m}$ である。

[0160] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様にして6, 13-ジブromo-2, 3-ジブropilペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0161] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流/電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を -10V から -40V まで、 10V ステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $0.13\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

[0162] [実施例8:6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

2, 3-ジエチル-6, 13-ペンタセンキノン 150mg をTHF 30ml に溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレーートのTHF溶液(濃度は $1\text{mol}/1000\text{ml}$)を 3.2ml 加え、窒素雰囲気下、室温で2時間反応させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジエチルペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0163] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド 300mg をジクロロメタン 40ml に溶解させ、 -20°C に冷却した。そして、ジメチルスルフィド 0.3ml を滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジエチルペンタセン 75mg をTHF 4ml に溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0164] 有機溶媒を減圧留去し、残渣をアセトニトリルで念入りに洗浄すると、純粋な6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセン 25mg が得られた。この反応における収率は30%であった。

[0165] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0166] FAB-HRMS (NBA) : $m/z = 404, 402$

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0167] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 1.40 (t, 6H)、2.82 (q, 4H)、7.39 (dd, 2H)、7.78 (s, 2H)、8.00 (dd, 2H)、9.05 (s, 2H)、9.13 (s, 2H)

〔有機半導体薄膜の製造方法について〕

前述のようにして合成した6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセンを窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上に展開して、膜厚90nmの6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセン薄膜を形成した。

[0168] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線($n=1, 2$)が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は1.7nmであることが分かった。6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセン分子の長軸方向の長さが1.7~2.0nmであることから、6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

[0169] 〔有機半導体素子について〕

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャネル長)は50 μm 、パターン長さ(チャネル幅)は500 μm である。

[0170] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様にして6, 13-ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0171] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流/電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $5 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

[0172] [実施例9:6, 13-ジクロロ-2, 3-(メチレンジオキシ)ペンタセンの合成] [中間体の合成方法について]

2, 3-メチレンジオキシ-6, 13-ペンタセンキノン57mgをTHF25mlに溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレーートのTHF溶液(濃度は1mol/1000ml)を1.6ml加え、窒素雰囲気下、室温で1時間反応させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-(メチレンジオキシ)ペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0173] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド250mgをジクロロメタン40mlに溶解させ、-20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.3mlを滴下した後、10分撹拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-(メチレンジオキシ)ペンタセン57mgをTHF3mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0174] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をアセトニトリルから再沈殿を行うと、純粋な6, 13-ジクロロ-2, 3-(メチレンジオキシ)ペンタセン8mgが得られた。この反応における収率は13%であった。

[0175] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-(メチレンジオキシ)ペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0176] FAB-HRMS(NBA): m/z = 392, 390

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0177] $^1\text{H-NMR}$ (ppm): δ 6.09(s, 2H)、7.21(s, 2H)、7.43(dd, 2H)、8.04(d, 2H)、8.90(s, 2H)、9.16(s, 2H)

[有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。

この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャンネル長)は $50\mu\text{m}$ 、パターン長さ(チャンネル幅)は $500\mu\text{m}$ である。

[0178] 6, 13-ジクロロ-2, 3-(メチレンジオキシ)ペンタセンを窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中で前述の電極パターンが形成されたシリコン基板上に展開して、6, 13-ジクロロ-2, 3-(メチレンジオキシ)ペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0179] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流／電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を -10V から -40V まで、 10V ステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $5 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

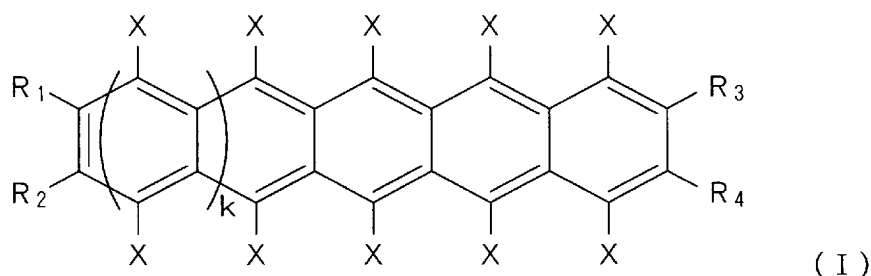
産業上の利用可能性

[0180] 本発明は、エレクトロニクス、フォトニクス、バイオエレクトロニクス等において好適である。

請求の範囲

- [1] 下記の化学式(I)で表されるような構造を有することを特徴とするポリアセン化合物。

[化6]



ただし、化学式(I)中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(I)中の複数のXのうち一部はハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、kは1以上5以下の整数である。

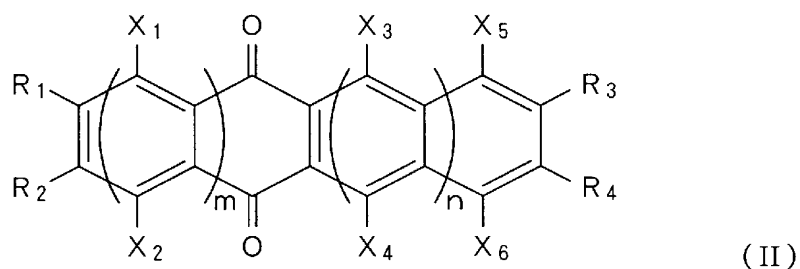
- [2] R_3 , R_4 が水素原子であることを特徴とする請求項1に記載のポリアセン化合物。
- [3] R_1 , R_2 と R_3 , R_4 との少なくとも一方は、連結して環状構造を形成していることを特徴とする請求項1に記載のポリアセン化合物。
- [4] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち官能基の炭素数が1以上15以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。
- [5] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち官能基の炭素数が2以上15以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。
- [6] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち官能基の炭素数が2以上6以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。

- [7] 複数のXのうち偶数個がハロゲン基であり、そのうち少なくとも2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることを特徴とする請求項1〜3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。
- [8] 複数のXのうち2個がハロゲン基であり、これら2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることを特徴とする請求項1〜3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。
- [9] kが1又は2であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。
- [10] 請求項1〜9のいずれか一項に記載のポリアセン化合物で構成され、結晶性を有することを特徴とする有機半導体薄膜。
- [11] 基板上に形成された結晶性の有機半導体薄膜であって、前記ポリアセン化合物の分子の長軸が前記基板の表面に対して垂直方向に配向していることを特徴とする請求項10に記載の有機半導体薄膜。
- [12] 請求項10又は請求項11に記載の有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成したことを特徴とする有機半導体素子。
- [13] ゲート電極、誘電体層、ソース電極、ドレイン電極、及び半導体層を備えるトランジスタにおいて、前記半導体層を請求項10又は請求項11に記載の有機半導体薄膜で構成したことを特徴とするトランジスタ。
- [14] ポリアセンキノ誘導体を還元してヒドロキシポリアセン誘導体とし、さらにこのヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香化することにより、請求項1〜9のいずれか一項に記載のポリアセン化合物を製造する方法であって、
前記ポリアセンキノ誘導体は、請求項1〜9のいずれか一項に記載のポリアセン化合物に対応する化学構造を有する化合物であって、同一の六員環数及び同一の R_1, R_2, R_3, R_4 を備えるとともに、ポリアセン化合物となった際にハロゲン基と結合する炭素原子が、キノンのカルボニル炭素となっており、
前記ヒドロキシポリアセン誘導体は、請求項1〜9のいずれか一項に記載のポリアセン化合物に対応する化学構造を有する化合物であって、同一の六員環数及び同一の R_1, R_2, R_3, R_4 を備えるとともに、ポリアセン化合物となった際にハロゲン基と結合

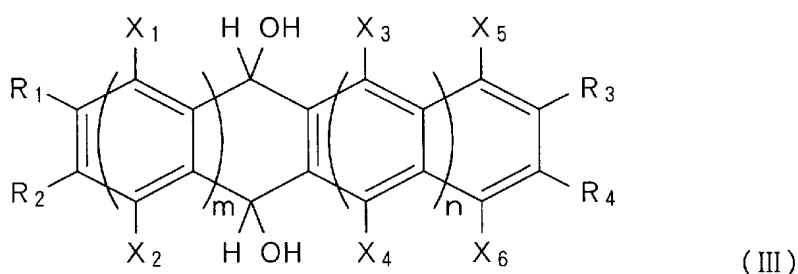
する炭素原子が、水酸基及び水素原子と結合していることを特徴とするポリアセン化合物の製造方法。

- [15] 請求項1〜9のいずれか一項に記載のポリアセン化合物を製造する方法であって、下記の化学式(II)で表されるような構造を有するポリアセンキノン誘導体を還元して、下記の化学式(III)で表されるような構造を有するヒドロキシポリアセン誘導体とし、さらにこのヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香化することを特徴とするポリアセン化合物の製造方法。

[化7]



[化8]

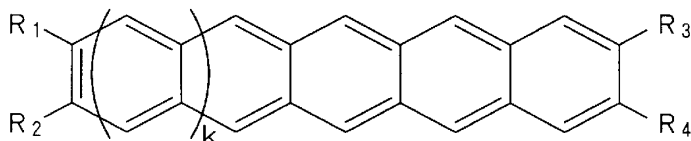


ただし、化学式(II)及び化学式(III)中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素

原子である。また、化学式(II)及び化学式(III)中の $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ はそれぞれハロゲン基又は水素原子である。ただし、 $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ の全てがハロゲン基である場合を除く。さらに、 m は2以上の整数であり、 $m+n$ は3以上7以下の整数である。

- [16] 下記の化学式(IV)で表されるような構造を有するポリアセンに対応する化学構造を有するヒドロキシポリアセン誘導体であって、同一の六員環数及び同一の R_1, R_2, R_3, R_4 を備えるとともに、前記ポリアセンにおいて R_1, R_2, R_3, R_4 が結合している炭素原子以外の炭素原子のうち少なくとも一つが、水酸基及び水素原子と結合している構造を有することを特徴とするヒドロキシポリアセン誘導体。

[化9]

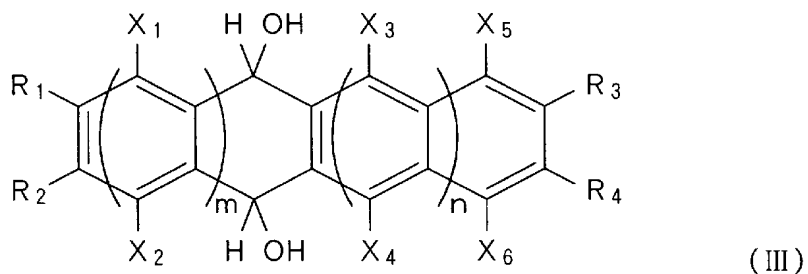


(IV)

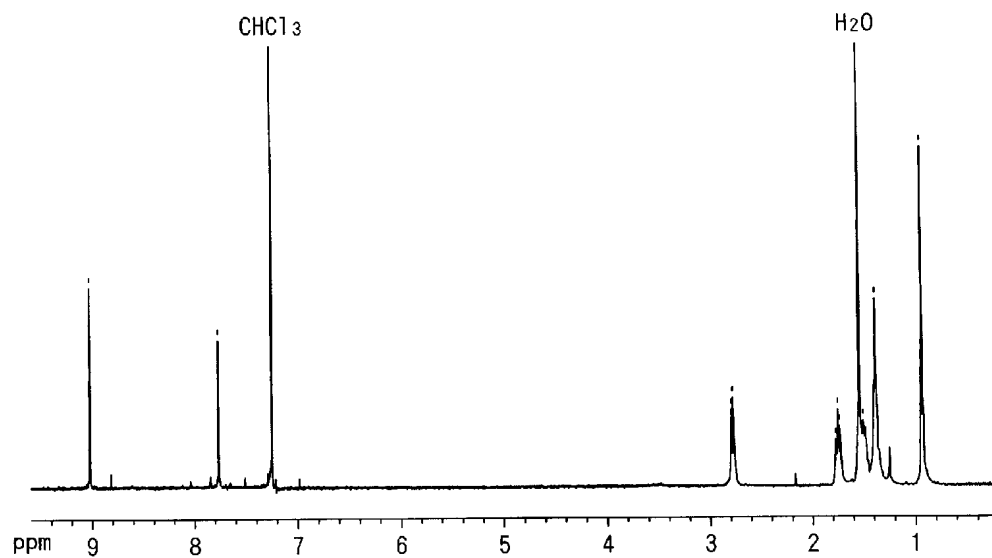
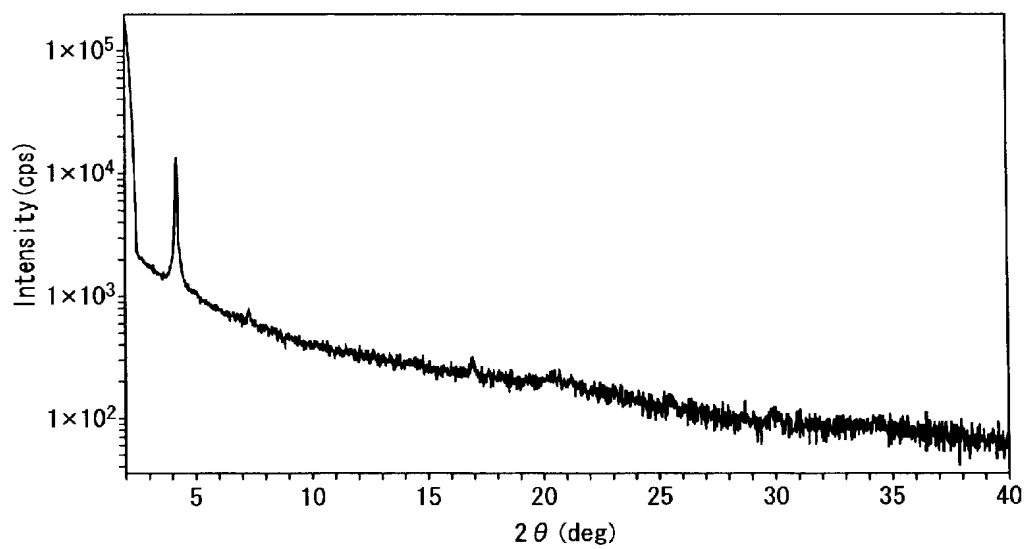
ただし、化学式(IV)中の R_1, R_2, R_3, R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルボキシ基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、 k は1以上5以下の整数である。

- [17] 下記の化学式(III)で表されるような構造を有することを特徴とするヒドロキシポリアセン誘導体。

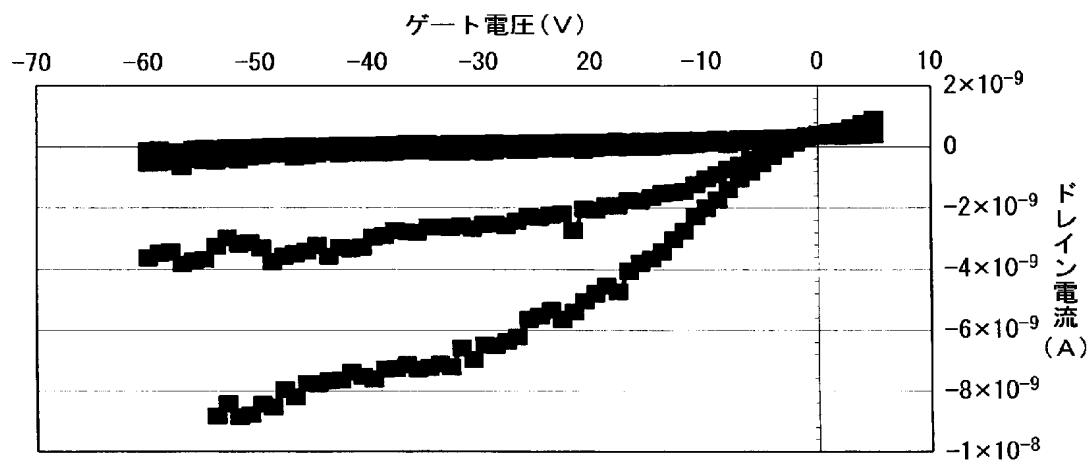
[化10]



ただし、化学式(III)中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルボキシ基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(III)中の X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 はそれぞれハロゲン基又は水素原子である。ただし、 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 の全てがハロゲン基である場合を除く。さらに、 m は2以上の整数であり、 $m+n$ は3以上7以下の整数である。

[1][2]

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C25/22, C07C17/16, C07C35/44, C07D317/70, H01L51/00,
H01L29/786, H01L21/336

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C25/22, C07C17/16, C07C35/44, C07D317/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1992	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1992	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KATO, T. and YAMABE T., "Electron-phonon interactions in the monoanions of fluoroacenes", Journal of Chemical Physics, 2003, Vol.119, No.21, pages 11318 to 11328, (page 11321; Figs. 1, 5f)	1, 2, 7, 9
X	WO 00/56933 A1 (PRINCETON SEPARATIONS), 28 September, 2000 (28.09.00), Example 8 & EP 1163372 A1	1, 9
X	WO 03/016599 A1 (Asahi Kasei Corp.), 27 February, 2003 (27.02.03), Claims 2, 9, 14, 19,, 21; page 17, line 43 to page 18, line 24 & EP 1416069 A1	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March, 2005 (31.03.05)

Date of mailing of the international search report

19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C25/22, C07C17/16, C07C35/44, C07D317/70, H01L51/00, H01L29/786, H01L21/336

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C25/22, C07C17/16, C07C35/44, C07D317/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1992年
 日本国公開実用新案公報 1971-1992年
 日本国登録実用新案公報 1994-1996年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)
 REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	KATO T. and YAMABE T., "Electron-phonon interactions in the monoanions of fluoroacenes", Journal of Chemical Physics, 2003, vol. 119, No. 21, p. 11318-11328 (p. 11321; 図1 5f参照)	1, 2, 7, 9
X	WO 00/56933 A1 (PRINCETON SEPARATIONS) 2000. 09. 28, EXAMPLE 8 & EP 1163372 A1	1, 9
X	WO 03/016599 A1 (旭化成株式会社) 2003. 02. 27, 請求項2, 9, 14, 19, 21, 17頁43行~18頁24行 & EP 1416069 A1	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 03. 2005

国際調査報告の発送日

19. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 聖子

4H

3554

電話番号 03-3581-1101 内線 3443